

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-263810

(43)Date of publication of application : 26.10.1990

(51)Int.Cl.

C08F214/06

(21)Application number : 01-084745

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 05.04.1989

(72)Inventor : OOMINE HIROSHI
TESHIGAHARA MASANORI
TAGASHIRA YUTAKA

(54) PRODUCTION OF VINYL CHLORIDE-BASED COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a copolymer useful as coating compound, printing ink, adhesive, etc., having excellent weather resistance, blocking resistance, compatibility with dye, flame retardance and solubility by radically polymerizing vinyl chloride with an aromatic macromonomer and fatty acid vinyl ester, etc.

CONSTITUTION: (A) Preferably 50-95wt.% vinyl chloride is radically polymerized with (B) preferably 2-40wt.% aromatic macromonomer (one obtained by radically polymerizing styrene, etc., in the presence of a mercaptocarboxylic acid as a chain transfer agent to give an aromatic polymer containing carboxyl group derived from mercaptocarboxylic acid at one end and reacting the polymer with a radically polymerizable monomer containing a glycidyl group in the presence of a catalyst) and (C) preferably 0-30wt.% fatty acid vinyl ester and/or (meth)acrylic acid alkyl ester to give the aimed copolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-263810

⑬ Int. Cl.⁵
C 08 F 214/06

識別記号
MKG

庁内整理番号
7602-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)10月26日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑮ 発明の名称 塩化ビニル系共重合体の製造方法

⑯ 特 願 平1-84745

⑰ 出 願 平1(1989)4月5日

⑱ 発 明 者 大 峯 弘 師 群馬県渋川市中村1135番地 電気化学工業株式会社渋川工場内

⑲ 発 明 者 刺 使 川 原 正 則 群馬県渋川市中村1135番地 電気化学工業株式会社渋川工場内

⑳ 発 明 者 田 頭 裕 群馬県渋川市中村1135番地 電気化学工業株式会社渋川工場内

㉑ 出 願 人 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

明 細 書

1. 発明の名称 塩化ビニル系共重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) (A) 塩化ビニルおよび(B) 芳香族系マクロモノマーと(C) 脂肪酸ビニルエステルおよび/または(D) (メタ) アクリル酸アルキルエステルをラジカル重合することを特徴とする塩化ビニル系共重合体の製造方法。

2) 使用する(A)、(C) 両成分の各々全量と使用する(B)、(D) 両成分各々の一部の量とを含有する系で重合を開始し、(B)、(D) 両成分各々の残量を重合開始後に該重合系へ添加して重合する請求項1記載の塩化ビニル系共重合体の製造方法。

3) (B)、(D) 両成分各々の残量を重合開始後に連続してまたは複数回に分割して該重合系に添加して重合する請求項2記載の塩化ビニル系共重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は塩化ビニル系共重合体の製造方法に関する。更に詳しくは、芳香族系側鎖を有する改良された塩化ビニル系共重合体の製造方法に関するものであって、本発明の方法により得られる共重合体は塗料、印刷インキ、接着剤等に用いられる樹脂として特に有用である。

(従来の技術)

塩化ビニル樹脂は難燃性、耐候性、耐薬品性等に優れているが、有機溶剤に対する溶解性に乏しくかつ高濃度で低粘度の溶液を得にくい。

そこで、溶解性の向上と溶液の低粘度化のために、従来塩化ビニルと他の単量体(例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等)を共重合しかつその共重合体の重合度を低くして塗料、印刷インキ、接着剤等に用いられている。

しかしながら、その方法により溶解性と溶液粘度の問題は改良されるものの、耐候性が低く(光や熱に対する安定性が低く、変色しやすく、脆く弱い)、ブロッキングしやすい等の欠点が生じ

ている。

一方、塩化ビニル樹脂の改質のため、塩化ビニルと芳香族系ビニル単量体（例えばスチレン）の共重合について多くの研究がなされてきた。しかし、きわめて共重合しにくく、得られた共重合体は例えば、スチレン単位を主として含有するものであったり、スチレン、塩化ビニル各々の単独重合体を多く含むものであったりして、塩化ビニル樹脂の改質という目的に達するものではなく、工業的に実施されている例はほとんど見当らない。

（本発明が解決しようとする課題）

本発明の目的は難燃性、溶解性等の性質を従来の塩化ビニル系共重合体程度に保持しつつ、耐候性および耐ブロッキング性に優れた塩化ビニル系共重合体の製造方法を提供することである。

（課題を解決するための手段）

本発明者は、塩化ビニルと脂肪酸ビニルエステルおよび／または（メタ）アクリル酸アルキルエステルを共重合する系に芳香族系マクロモノマーを共存させて、共重合体中に芳香族系ビニル構造

単位より成る高分子側鎖を導入することにより、この目的が達成されたとの知見を得て、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

- 1) (A) 塩化ビニルおよび (B) 芳香族系マクロモノマーと (C) 脂肪酸ビニルエステルおよび／または (D) (メタ) アクリル酸アルキルエステルをラジカル重合することの特徴とする塩化ビニル系共重合体の製造方法（第1の発明）および、
- 2) 使用する (A)、(C) 両成分の各々全量と使用する (B)、(D) 両成分各々の一部の量とを含有する系で重合を開始し、(B)、(D) 両成分各々の残量を重合開始後に該重合系へ添加して重合する請求項1記載の塩化ビニル系共重合体の製造方法（第2の発明）および、
- 3) (B)、(D) 両成分各々の残量を重合開始後に連続してまたは複数回に分割して該重合系に添加して重合する請求項2記載の塩化ビニル系共重合体の製造方法（第3の発明）

である。

第1の発明は、

(A) 塩化ビニルおよび (B) 芳香族系マクロモノマーと (C) 脂肪酸ビニルエステルおよび／または (D) (メタ) アクリル酸アルキルエステルをラジカル重合することの特徴とする塩化ビニル系共重合体の製造方法である。

第1の発明における単量体 (A)、(B)、(C) および (D) 各成分の量は、(A) 塩化ビニル 50～95重量%、(B) 芳香族系マクロモノマー 2～40重量%、(C) 脂肪酸ビニルエステル 0～30重量%、(D) (メタ) アクリル酸アルキルエステル 0～30重量%（但し、(C)、(D) 両成分共ゼロの場合を除く）が好ましい。

(A) 成分塩化ビニルは通常工業的に用いられているものが使用でき、共重合体の主構成成分である。塩化ビニルが50重量%未満では耐候性、難燃性及び軟化点が低く、また95重量%を超えると酢酸エチル、メチルエチルケトン等の一般的な有機溶剤に溶解しにくくなるので、(A) 成分塩

化ビニルの量は50～95重量%が好ましい。

(B) 成分である芳香族系マクロモノマーとは芳香族系高分子鎖の両末端のうち片端のみに1個の重合性の官能基を有する比較的分子量の大きい単量体である。

本発明で使用される芳香族系マクロモノマーは、例えば、特開昭60-133007号公報に開示された公知の方法により得られる。

即ち、芳香族系マクロモノマーは、芳香族系単量体（スチレン、ビニルトルエン等）を、連鎖移動剤としてメルカプトカルボン酸（3-メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトプロピオン酸等）の存在下でラジカル重合して得られる片末端にメルカプトカルボン酸に由来するカルボキシル基を有する芳香族系重合体とグリシジル基を有するラジカル重合性単量体（グリシジルメタアクリレート、グリシジルアクリレート等）を触媒の存在下で反応させて得られる。

本発明の方法においては芳香族系マクロモノマーを1種または2種以上を組合せて使用すること

ができ、該マクロモノマーの数平均分子量は1000～12000が好ましい。

数平均分子量が1,000未満では耐候性および耐ブロッキング性等の向上効果が少なく、12,000を越えると得られる共重合体の溶液粘度が高くなり、取扱いが不便である。

本発明における芳香族系マクロモノマーの量は2～40重量%が好ましい。即ち、2重量%未満では耐候性、耐ブロッキング性等の向上効果が少なく、40重量%を超えて用いても効果の向上が少なく、不経済である。

(C)成分である脂肪酸ビニルエステルおよび(D)成分である(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、いずれも得られる共重合体の有機溶剤溶解性、柔軟性に関係する成分であり、(C)および(D)成分が少ないときは溶解性、柔軟性の不足をきたした多いと耐ブロッキング性、難燃性が低下する。

(C)成分である脂肪酸ビニルエステルとしては酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチッ

ク酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニルなどが例示される。

(D)成分である(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなどが例示される。

第2及び第3の発明は第1の発明を実施するのに好ましい方法に関するものである。

第2の発明は、第1の発明において、使用する(A)、(C)両成分の各々全量と使用する(B)、(D)両成分各々の一部の量とを含有する系で重合を開始し、(B)、(D)両成分各々の残量を重合開始後に該重合系へ添加して重合する塩化ビニル系共重合体の製造方法である。

ここで、重合開始とは重合系の液温が重合温度に達した時点の意味する。

第1の発明において、使用する単量体全成分の各々全量を含有する系で重合を開始し、終了まで重合を継続する方法(以下「一括仕込法」という)を実施すると、芳香族系マクロモノマーの重合挙

動の特異性によるものか、得られる共重合体はその溶液を放置する時、層分離を起したり、乾燥皮膜の透明性が低い等の欠点を生じやすい。

第2の発明は、第1の発明において、使用される(A)、(B)、(C)及び(D)成分の重合系への添加を、重合開始の前後に分けて、一括仕込法の欠点である層分離、透明性を改良する方法である。

即ち、使用する各成分の全量の内、(A)および(C)は各々の全量を、(B)および(D)はそれぞれの一部の量を仕込んだ後重合を開始する。次いで重合開始後に、(B)および(D)各々の残量を重合中の系内へ添加する方法である。

重合開始後に重合中の系内へ添加する(B)および(D)の量は、特に限定されないが、各々全使用量の50～97重量%が好ましく、特に好ましくは80～97重量%である。

第3の発明は、第2の発明において、(B)および(D)両成分各々の残量を重合開始後に連続してまたは複数回に分割して該重合系に添加して

重合する塩化ビニル系共重合体の製造方法である。

第2の発明において重合開始後に重合中の系内へ残量の(B)および(D)を添加する時、(B)および(D)を1回で添加して得られる共重合体の溶液を塗布した乾燥皮膜の表面は細かいシワ状の凹凸を生じ、表面の精度不足となりやすい。

第3の発明は重合開始後に重合系へ添加する(B)および(D)を、連続してまたは複数回に分割して添加することにより、表面の精度が優れた乾燥皮膜を得られる塩化ビニル系共重合体を製造する方法である。

(B)および(D)の添加速度は特に限定されないが、該重合系内に存在する未重合単量体の量に応じて調節することが好ましい。(B)および(D)は各々別々にあるいは(B)と(D)を混合して添加してもよいし、また必要により溶剤や(A)、(B)、(C)および(D)以外の単量体等と混合添加することもできる。

本発明においては溶液重合、懸濁重合、乳化重合等公知のいずれの重合方式も採用でき、特に重

合方式に制限はない。例えば、得られる共重合体を有機溶剤溶液として使用する場合、溶液重合が、加熱成形したり、粉状で保存や輸送するためには懸濁重合が、また水系で用いられる時には乳化重合が各々便利である。

本発明の方法では(A)、(B)、(C)及び(D)以外の成分として、例えば共重合可能なジカルボン酸、その無水物やエステル等、カルボン酸(アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸等)、(メタ)アクリル酸アルキルの無機酸(燐酸、スルホン酸等)エステル等の公知の単量体を共重合して含有させることもできる。

本発明の製造方法において使用される重合開始剤としては、例えば、ラウリルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、n-ブチルパーオキシビバレート、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド等の有機過酸化物、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、または、過硫酸アンモニウム、

過硫酸カリウム等が挙げられる。

本発明の製造方法において使用される重合媒体は重合方式により各々選択される。

溶液重合方式を採用する場合の重合媒体である有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、テトラヒドロフランやジオキサン等のエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル等のグリコールエーテル類、ジメチルホルムアミドおよびハロゲン化炭化水素類などを挙げる事が出来る。

懸濁重合、乳化重合においては重合媒体として水が用いられる。特別な水を使用する必要はないが、公知の塩化ビニル系重合体の製造において一般的に用いられているイオン交換処理された水が、重合の再現性、製品品質等の面から好ましい。

また、両重合方式において用いられる分散剤、保護コロイド、乳化剤としては通常塩化ビニル系

重合体の製造に使用される市販のポリビニルアルコール、セルロース系誘導体、各種界面活性剤等が使用出来る。

本発明の方法において、塩化ビニル系共重合体の重合度は公知の方法により調節出来る。即ち、溶液重合においては重合系内の単量体と溶剤の比率、使用する溶剤の連鎖移動定数の大小、連鎖移動剤(メルカプタン類、ハロゲン化炭化水素類等)の種類とその使用量等により、また、懸濁重合、乳化重合においては連鎖移動剤の種類とその使用量、重合系内温度等により主として調節することができる。

本発明の方法を実施する反応缶等の装置は、対応する重合方式により塩化ビニル系重合体を製造するのに通常用いられている公知の装置が使用でき、反応缶内に単量体、触媒等を添加するには吐出側が重合缶内に接続されかつ重合缶内圧力より充分高い吐出圧力を有するポンプ等が用いられる。
〔実施例〕

次に実施例により本発明を具体的に説明する。

芳香族系マクロモノマーとしては、下記2種を用いた。

即ち、連鎖移動として3-メルカプトプロピオン酸の存在下でスチレンをラジカル重合し、片末端にカルボキシル基を有し、重合度の異なる2種のスチレン重合体を得た。次いで、該重合体各々別々にグリシジルメタアクリレートと反応させ、数平均分子量6000及び2000の片末端メタアクリレート型スチレンマクロモノマー2種を得た。

上記数平均分子量6000及び2000のスチレンマクロモノマー各々をM-1、M-2と以下略記する。

尚、以下特に記載のない限り、「部」及び「%」は各々重量部及び重量%を表わす。

実施例1

5ℓの攪拌機付きステンレス製オートクレーブに塩化ビニル1482部、酢酸ビニル130部、アクリル酸n-ブチル6.5部、スチレンマクロモノマー(M-1、数平均分子量6,000)5.5部、酢酸エチル696部、ラウリルパーオキシド5

部を仕込み、液温 58℃ に昇温して重合を開始した。重合開始後、アクリル酸 n-ブチル 123.5 部、スチレンマクロモノマー (M-1) 104.5 部と酢酸エチル 833 部の混合物を吐出圧力 10 kgf/cm² の定量ポンプにより 17 時間かけて連続して重合系内に添加しながら、系内液温を 58℃ に保って重合を継続した。

また、ラウリルパーオキサイドを重合開始後、5、10、15 時間目に各々 4 部ずつ添加した。

重合開始 27 時間後に全体の重合率が 90% となったので重合を停止して、固型分 49% の粘稠な塩化ビニル系共重合体溶液を得た。得られた塩化ビニル系共重合体の重合度は 500、ガラス転移温度は 64℃ であり、共重合体の組成は、塩化ビニル単位 80%、アクリル酸 n-ブチル単位 7%、酢酸ビニル単位 7%、スチレンマクロモノマー単位 6% であった。

実施例 2 ～ 11

条件を表 1 の様に変えた以外は実施例 1 と同様にして重合を行い、共重合体を得た。結果は表 1

に示す。

比較例 1 ～ 4

表 1 に示す条件にて、実施例 1 と同様にして、重合を行い、比較例 1 ～ 4 の塩化ビニル-脂肪酸ビニルエステル 2 成分共重合体及び塩化ビニル-脂肪酸ビニルエステル-アクリル酸アルキルエステル 3 成分共重合体を得た。結果は表 1 に示す。

比較例 5 ～ 8

比較例 1 ～ 4 で得た各共重合体と、ポリスチレン樹脂（電気化学工業製、デソカスチロール MW-1、数平均分子量約 20 万）を樹脂分重量比で 90/10 となるように混合し、酢酸エチルとメチルイソブチルケトンの等重量混合溶剤で 20% 溶液となるように調製した。

また、共重合体物性の測定は、次の方法によった。

(1) 平均重合度 JIS K-6721 の方法

(2) 組成

a 塩化ビニル

共重合体を燃焼させ、生成ガス中の塩素を

硝酸銀で定量し、下記式より求めた。

$$\text{塩化ビニル (\%)} = \frac{\text{塩素 (\%)}}{56.8} \times 100$$

b 脂肪酸ビニルエステル

NMR 分析にて、塩化ビニルと脂肪酸ビニルエステルの比率を求め、a で求めた塩化ビニル量の値を使い算出した。

c (メタ) アクリル酸アルキルエステル

NMR 分析にて、塩化ビニルと (メタ) アクリル酸アルキルエステルの比率を求め、a で求めた塩化ビニル量の値を使い算出した。

d スチレンマクロモノマー

赤外吸収スペクトルでベンゼン環に基づく 1600 cm⁻¹ の吸収と、メチレン基の 2920 cm⁻¹ の吸収について、その吸光度比から検量線を用いて定量した。

(3) 固型分 107℃ で 3 時間乾燥した時の加熱残量により測定した。

(4) ガラス転移温度

示差走査熱量計（セイコー電子工業製、熱

分析装置 SSC 5000 DSC 200）を使用し、窒素気流中で測定し、熱量変化のある温度区間の立上がり点を測定値とした。

表 1

				実 施 例											比 較 例				
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	
重 合 条 件 (添加方法を記し、単位は重量部)	重 合 開 始 前 仕 込	(A) 成分	塩化ビニル	1 4 8 2	1482	1 2 9 8	927	1112	1482	1482	1482	1482	1482	1 4 8 2	1658	1658	1 6 5 8	1482	
		(B) 成分	スレン クロ モノマー	M-1	5.5	185	1 8	18	27	—	9	9	9	9	—	—	—	—	
				M-2	—	—	—	—	—	9	—	—	—	—	—	—	—	—	
		(C) 成分	酢酸ビニル		1 3 0	92.5	9 2 5	277.5	92.5	92.5	92.5	—	—	185	9 2. 5	185	—	9 2. 5	185
				ナビオン 酸ビニル	—	—	—	—	—	—	—	92.5	—	—	—	—	185	—	—
		(D) 成分	アクリル酸n-ブチル		6.5	92.5	4. 6	1 4	4. 6	4. 6	—	4. 6	9. 3	—	4. 6	—	—	4. 6	9. 3
				アクリル酸エチル	—	—	—	—	—	—	4. 6	—	—	—	—	—	—	—	—
		(溶媒)	酢酸エチル	6 9 6	1529	6 1 9	5 4 2	542	692	692	692	6 5 4	730	6 9 2	1529	1529	1 4 5 6	1390	
		(触媒)	アクリル酸n-ブチル	5	5. 6	5. 6	8	8	5. 6	5. 6	5. 6	5. 6	6	5. 6	6. 8	6. 8	6. 8	6. 8	
	重 合 開 始 後 添 加	(B) 成分	スレン クロ モノマー	M-1	1 0 4. 5	—	3 5 2	3 5 2	528	—	176	176	1 7 6	176	1 7 6	—	—	—	—
				M-2	—	—	—	—	—	176	—	—	—	—	—	—	—	—	
		(D) 成分	アクリル酸n-ブチル		1 2 3. 5	—	8 7. 9	263. 5	87. 9	87. 9	—	87. 9	175. 7	—	8 7. 9	—	—	8 7. 9	175. 7
				アクリル酸エチル	—	—	—	—	—	—	87. 9	—	—	—	—	—	—	—	—
		(溶媒)	酢酸エチル	8 3 3	—	9 1 0	9 8 7	987	837	837	837	8 7 5	799	8 3 7	—	—	7 3	1 3 9	
		添 加 方 法 (B)、(D) および溶媒	重合開始 後17時間 連続添加	—	重合開始 後17時間 連続添加	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	3等分し4、 9、14時間目 に各々添加	—	—	重合開始 後17時間 連続添加	同 左	
		アクリル酸n-ブチル の時間 (重合開始後) 別添加量	5時間	4	8	8	1 2	1 0	8	8	8	8	8	8	5	5	5	5	
			10時間	4	1 0	1 0	2 0	1 2	1 0	1 0	1 0	1 0	1 0	1 0	5	5	5	5	
			15時間	4	—	—	1 0	5	—	—	—	—	—	—	5	5	5	5	
重 合 温 度 (℃)				5 8	5 8	5 8	5 8	5 8	5 8	5 8	5 8	5 8	5 8	5 8	5 8	5 8	5 8		

表 1 (続き)

				実 施 例											比 較 例			
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4
結 果	共 重 合 体 (重量%)	固型分含有率 (重量%)		49	49	48	48	48	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49
		重 合 率 (重量%)		90	90	89	89	88	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
		重 合 時 間 (時間)		27	27	30	29	30	27	27	27	27	27	27	22	22	23	23
		(A) 塩化ビニル 単位		80	80	70	50	60	80	80	80	80	80	80	90	90	90	80
		(B) スレンクロモノマー 単位		6	10	20	20	30	10	10	10	10	10	10	—	—	—	—
		(C) 脂肪族ビニル 単位		7	5	5	15	5	5	5	5	—	10	5	10	10	5	10
		(D) アクリル酸n-ブチル 単位		7	5	5	15	5	5	5	5	10	—	5	—	—	5	10
	平 均 重 合 度			500	400	420	410	420	400	400	400	400	400	400	380	380	380	380
	ガラス転移温度 (℃)			64	70	71	50	73	70	73	68	62	78	70	76	72	68	56

次に実施例1～11、比較例1～4で得た共重合体及び比較例5～8の共重合体とポリスチレンの混合物に関し、耐候性、耐ブロッキング性及び染料との混合性につき測定した。結果は表2及び3に示す。

耐候性試験

実施例1～11、比較例1～4で得た共重合体を酢酸エチルとメチルイソブチルケトンの等重量混合溶剤で20%に稀釈した溶液及び比較例5～8の溶液（比較例1～4で得た各共重合体とポリスチレン樹脂MW-1の混合20%溶液）各々を鋼板（JIS G3141、SPCC-SB#280研磨鋼材）の上にワイヤーバーコーティングにより、乾燥時の膜厚が $30 \pm 3 \mu\text{m}$ となる様、塗布乾燥した。この塗布板の塗布面に対し促進耐候性試験（JIS K-5400を基本として、サンシャインウェザーメーターを使用し、光源として、カーボンアークを用い120分中18分降雨）を500時間実施し、黄色度、色差、密着性、耐衝撃性測定を試料とした。測定は下記により行

い、結果は表2に示す。

1) 黄色度

$$\text{黄色度} = \frac{(1.28X - 1.06Z)}{Y}$$

但し、X、Y、ZはJIS K5400の6.5(4)の式の定義に従う。

2) 色差

JIS Z8722（ハンター式）による。

3) 密着性

JIS K-5400に準拠し、塗膜でゴバン目にカット後、その面に対しセロファン粘着テープ剥離を行ない、剥れたマス目の数をマス目の全数に対する百分率で示す。

4) 耐衝撃性

JIS K-5400（B法、使用球は重量500グラム、直径 $\frac{1}{2}$ インチで落下高さ100cm）により、結果は下記3水準で示す。

○……塗膜面に傷がつかない。

△……塗膜面に少々傷がつく。

×……塗膜が破れ、鋼板に傷がつく。

表 2

試料	黄色度	色 差	密着性 (%)	耐衝撃性	
実 施 例	1	0.3	0.9	0	○
	2	0.2	0.8	0	○
	3	0.1	0.7	0	○
	4	0.1	0.7	0	○
	5	0.1	0.6	0	○
	6	0.2	0.8	0	○
	7	0.2	0.8	0	○
	8	0.2	0.8	0	○
	9	0.2	0.7	0	○
	10	0.2	0.8	0	○
	11	0.3	0.9	0	○
比 較 例	1	3.0	3.0	20	×
	2	3.2	3.1	20	×
	3	2.5	2.6	20	×
	4	2.7	2.8	20	×
	5	2.5	2.6	20	△
	6	2.6	2.7	20	△
	7	2.0	2.1	20	△
	8	2.2	2.3	20	△

耐ブロッキング性試験

実施例1～11、比較例1～4で得た共重合体を酢酸エチルとメチルイソブチルケトンの等重量混合溶剤で20%溶液としたものおよび比較例5～8で得た溶液を厚さ $150 \mu\text{m}$ の合成紙（王子油化製、YUPO-FPG-150）の上にワイヤーバーコーティングにより乾燥時の膜厚が $10 \mu\text{m}$ となるように塗布し、ドライヤーで仮乾燥後、 100°C のオープン中で30分間乾燥し、片面塗布試料紙を作製した。

上記試料紙の塗布面の上に、樹脂溶液を塗布していない前記の厚さ $150 \mu\text{m}$ の合成紙を重ね、温度 60°C 、荷重 20 g/cm^2 の条件下で24時間放置した。室温に戻した後、重ね合せた面を剥がしてブロッキング状態を判定した。

結果は下記3水準評価とし、表3に示す。

○……重ね合わせた面を剥がした時、ブロッキングの跡が認められない。

△……重ね合わせた面を剥がした時、ブロッキングした面積が20%未満。

×……重ね合わせた面を剥がした時、ブロッキングした面積が20%以上。

染料との混合性試験

実施例1～11、比較例1～4で得た共重合体溶液各々を、酢酸エチルとメチルイソブチルケトンの等重量混合溶剤で希釈した10%溶液100部と分散染料（三井東圧染料社製 MS Cyan VP。アントラキノン系青色）5部よりなる液を調整した。次いで、この液を密封状態で一定条件（23℃、50%RH）下に48時間静置後、液の状態を評価した。

結果は下記3水準評価とし、表3に示す。

○……凝集、増粘およびゲル化のいずれの傾向もなく、均一液状を保っていた。

△……増粘した。

×……ゲル化し、流動性なし。

表 3

試料	耐ブロッキング性	染料との混合性
実施例	1	○
	2	○
	3	○
	4	○
	5	○
	6	○
	7	○
	8	○
	9	○
	10	○
	11	○
比較例	1	○
	2	○
	3	△
	4	×
	5	○
	6	○
	7	△
	8	×

難燃性試験

実施例1、8、10及び比較例1、2で得た共重合体溶液各々にヘキサンを添加し、共重合体を析出させ、濾過後、40℃で20時間真空乾燥して共重合体粉末を得た。この共重合体粉末を110℃で5分間予熱後、温度110℃、圧力40kg/cm²の条件で5分間プレスして、厚さ1/16インチ（約1.6mm）の試験片（12.5×12.5mm）を作製し、UL規格（UL SUBJECT 94）に基づいて難燃性を測定した。

結果は5種いずれも PLAME CLASS 1/16インチ V-0に該当し、本発明の方法により得られた塩化ビニル系共重合体は、従来技術により得られた塩化ビニル系共重合体と同等の難燃性を有していた。

（発明の効果）

本発明の製造方法により得られる塩化ビニル系共重合体は耐候性、耐ブロッキング性に優れ、染料との混合性も良好でかつ難燃性、溶解性を保持しており、塗料、印刷インキ、接着剤用樹脂等と

して、その産業上の利用価値は大きい。

特許出願人 電気化学工業株式会社